

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-180998

(43)Date of publication of application : 03.07.2001

(51)Int.Cl.

C04B 24/26  
C04B 28/02  
// C08F216/12  
C08F220/04  
C08F220/28  
C08F222/02  
C08F222/04  
C08F222/20  
C08F290/06  
C04B103:32

(21)Application number : 11-361108

(22)Date of filing : 20.12.1999

(71)Applicant : KAO CORP

(72)Inventor : SATO HARUYUKI  
IZUMI TATSUO  
MINOU SEIYA  
SHIMOKAWA YOSHIFUMI  
KOYANAGI KOJI  
UKIANA TOSHINAO  
SHIBATA KENGO

## (54) METHOD OF MANUFACTURING CONCRETE ADMIXTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide the concrete admixture which is useful for a high strength concrete and has high fluidity and excellent applicability.

SOLUTION: The admixture contains a mixture of copolymers comprising a specific monomer (A) such as ethylenically unsaturated carboxylic acid derivatives with polyoxyalkylene groups, and specific monomer (B) such as (meth)acrylic acid. The molar ratio (A)/(B) is changed at least once during the polymerization process. The concrete containing the admixture is also provided.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.12.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3600100

[Date of registration] 24.09.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-180998  
(P2001-180998A)

(43) 公開日 平成13年7月3日(2001.7.3)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト <sup>*</sup> (参考)
C 0 4 B 24/26		C 0 4 B 24/26	F 4 G 0 1 2 B 4 J 0 2 7 E 4 J 1 0 0 H
28/02		28/02	
審査請求 有 請求項の数 8 O L (全 12 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願平11-361108	(71) 出願人	000000918 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
(22) 出願日	平成11年12月20日(1999.12.20)	(72) 発明者	佐藤 治之 和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研 究所内
		(72) 発明者	泉 達男 和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研 究所内
		(74) 代理人	100063897 弁理士 古谷 馨 (外3名)
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 コンクリート混和剤

(57) 【要約】

【課題】 高強度コンクリート分野において有用で、高い流れ性を有し、コンクリート施工性に優れたコンクリート混和剤を提供する。

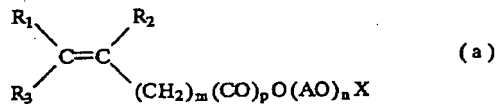
【解決手段】 ポリオキシアルキレン基を有するエチレン系不飽和カルボン酸誘導体等の特定の単量体(A)、及び(メタ)アクリル酸等の特定の単量体(B)とを共重合させて得られた共重合体混合物を含有し、前記モル比(A)/(B)が反応途中において少なくとも1回変化されているコンクリート混和剤、及び該コンクリート混和剤を含有するコンクリート組成物。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の一般式(a)で表される単量体の少なくとも1種(A)と下記の一般式(b)で表される単量体の少なくとも1種(B)とを共重合させて得られた共重合体混合物を含有するコンクリート混和剤であって、前記単量体(A)と(B)のモル比(A)/(B)が反応途中において少なくとも1回変化されているコンクリート混和剤。

【化1】



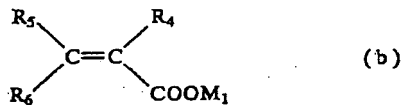
(式中、

 $R_1, R_2$  : 水素原子又はメチル基 $m$  : 0~2の数 $R_3$  : 水素原子又は $-COO(AO)_nX$  $p$  : 0又は1の数

AO : 炭素数2~4のオキシアルキレン基又はオキシステレン基

 $n$  : 2~300の数 $X$  : 水素原子又は炭素数1~18のアルキル基を表す。)

【化2】



(式中、

$R_4 \sim R_6$  : 水素原子、メチル基又は $(CH_2)_mCOOM_1$ であり、 $(CH_2)_mCOOM_1$ は $COOM_1$ 又は他の $(CH_2)_mCOOM_1$ と無水物を形成していてもよく、その場合、それらの基の $M_1, M_2$ は存在しない。

$M_1, M_2$  : 水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム基、アルキルアンモニウム基又は置換アルキルアンモニウム基

 $m1$  : 0~2の数

を表す。)

【請求項2】 変化前後のモル比(A)/(B)の少なくとも何れかが0.02~4の範囲にある請求項1記載のコンクリート混和剤。

【請求項3】 モル比(A)/(B)の最大値と最小値の差が少なくとも0.05である請求項1又は2記載のコンクリート混和剤。

【請求項4】 全単量体中の単量体(A)と単量体(B)の平均重量比が(A)/(B)=30/70~99/1である請求項1~3の何れか1項記載のコンクリート混和剤。

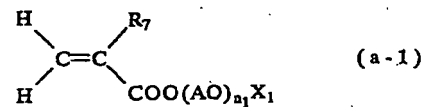
【請求項5】 単量体(A)が、一般式(a-1)で表される単量体(A-1)及び下記の一般式(a-2)で表される単量体(A-

(2)

2

2)である請求項1~4の何れか1項記載のコンクリート混和剤。

【化3】



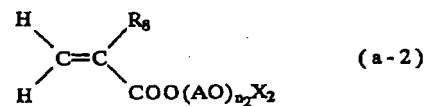
(式中、

10  $R_7$  : 水素原子又はメチル基

AO : 炭素数2~4のオキシアルキレン基又はオキシステレン基

 $n_1$  : 12~300の数 $X_1$  : 水素原子又は炭素数1~18のアルキル基を表す。)

【化4】



20

(式中、

 $R_8$  : 水素原子又はメチル基

AO : 炭素数2~4のオキシアルキレン基又はオキシステレン基

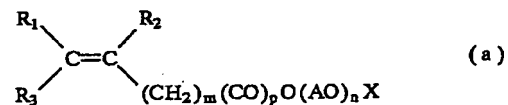
$n_2$  : 2~290の数 (ただし、一般式(a-1)中の $n_1$ との関係は、 $n_1 > n_2$  且つ  $(n_1 - n_2) \geq 10$  である。)

 $X_2$  : 水素原子又は炭素数1~18のアルキル基を表す。)

【請求項6】 単量体(A-1)と単量体(A-2)の平均重量比が(A-1)/(A-2)=0.1~8である請求項5記載のコンクリート混和剤。

【請求項7】 下記の一般式(a)で表される単量体の1種以上(A)と下記の一般式(b)で表される単量体の1種以上(B)とを、(A)/(B)=0.02~4の範囲内で互いにモル比を異ならせて得られた共重合体3種以上の共重合体混合物を含有するコンクリート混和剤。

【化5】



40

(式中、

 $R_1, R_2$  : 水素原子又はメチル基 $m$  : 0~2の数 $R_3$  : 水素原子又は $-COO(AO)_nX$  $p$  : 0又は1の数

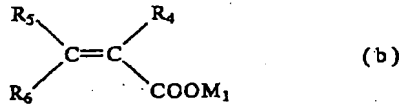
AO : 炭素数2~4のオキシアルキレン基又はオキシステレン基

 $n$  : 2~300の数

50

X: 水素原子又は炭素数1～18のアルキル基を表す。)

【化6】



【式中、

$R_4 \sim R_6$ : 水素原子、メチル基又は $(CH_2)_m COOM_1$ であり、 $(CH_2)_m COOM_1$ は $COOM_1$ 又は他の $(CH_2)_m COOM_1$ と無水物を形成していてもよく、その場合、それらの基の $M_1$ 、 $M_2$ は存在しない。

$M_1$ 、 $M_2$ : 水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム基、アルキルアンモニウム基又は置換アルキルアンモニウム基

$m1$ : 0～2の数

を表す。)

【請求項8】 請求項1～7の何れか1項記載のコンクリート混和剤を含有するコンクリート組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はコンクリート混和剤に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、高層建築物や大型構造物に対応して、コンクリートの高強度化が進んでいる。その中で、コンクリート混和剤への要求としては、高減水性やポンプ圧送時の粘性の低減と共に施工する際の流れ性などがある。

【0003】高強度化に対応する高性能減水剤としては、従来からナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物（ナフタレン系）、メラミンスルホン酸ホルマリン縮合物（メラミン系）等がある。更に近年では、優れた分散性（スランプ値）を発現するポリアルキレングリコールモノエステル系単量体と（メタ）アクリル酸系及び／又はジカルボン酸系単量体との共重合体類等の水溶性ビニル共重合体（ポリカルボン酸系）等が知られている。しかしながら、これらの減水剤によって分散性は改善されたものの、ポンプ圧送後のコンクリートの流れ性が乏しいためコンクリート施工性が不十分である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、特に高強度コンクリート分野において有用であり、高い分散性と流れ性を有し、コンクリート施工性に優れたコンクリート混和剤を提供することである。

【0005】

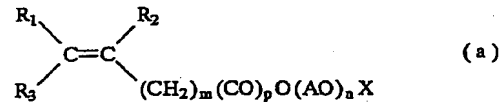
【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題を解決するためには、特定の単量体を好ましくは特定範囲のモル比で反応させた共重合体の混合物が有効であると

とを見出した。更にこの知見に基づき検討した結果、このような共重合体の混合物のなかでも、反応途中で単量体のモル比を変化させて得た共重合体の混合物、あるいは互いにモル比を異ならせて別々に共重合して得られた3種以上の共重合体の混合物が特に有効であること見出し、本発明を完成した。

【0006】すなわち本発明は、下記の一般式(a)で表される単量体の少なくとも1種(A)と下記の一般式(b)で表される単量体の少なくとも1種(B)とを共重合させて得られた共重合体混合物を含有するコンクリート混和剤であって、前記単量体(A)と(B)のモル比(A)/(B)が反応途中において少なくとも1回変化されているコンクリート混和剤〔以下、コンクリート混和剤(1)という〕に関する。

【0007】

【化7】



【0008】（式中、

$R_4$ 、 $R_6$ : 水素原子又はメチル基

$m$ : 0～2の数

$R_3$ : 水素原子又は $-COO(AO)_n X$

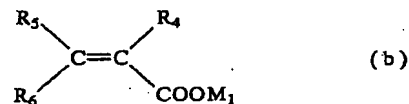
$p$ : 0又は1の数

$AO$ : 炭素数2～4のオキシアルキレン基又はオキシステレン基、好ましくは炭素数2～3のオキシアルキレン基  
 $n$ : 2～300の数

30 X: 水素原子又は炭素数1～18のアルキル基、好ましくは水素原子又は炭素数1～3のアルキル基を表す。)

【0009】

【化8】



40 【0010】（式中、

$R_4 \sim R_6$ : 水素原子、メチル基又は $(CH_2)_m COOM_1$ であり、 $(CH_2)_m COOM_1$ は $COOM_1$ 又は他の $(CH_2)_m COOM_1$ と無水物を形成していてもよく、その場合、それらの基の $M_1$ 、 $M_2$ は存在しない。

$M_1$ 、 $M_2$ : 水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム基、アルキルアンモニウム基又は置換アルキルアンモニウム基

$m1$ : 0～2の数

を表す。)

50 【0011】また、本発明は、上記の一般式(a)で表さ

れる単量体の1種以上(A)と上記の一般式(b)で表される単量体の1種以上(B)とを、 $(A)/(B)=0.02\sim 4$ の範囲内で互いにモル比を異ならせて得られた共重合体3種以上の共重合体混合物を含有するコンクリート混和剤〔以下、コンクリート混和剤(II)という〕に関する。

【0012】更に本発明は、上記本発明のコンクリート混和剤(I)及び(II)の少なくとも1つを含有するコンクリート組成物に関する。

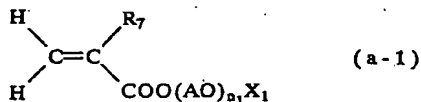
【0013】

〔発明の実施の形態〕〔単量体(A)〕一般式(a)で表される単量体(A)としては、メトキシポリエチレングリコール、メトキシポリプロピレングリコール、メトキシポリブチレングリコール、メトキシポリスチレングリコール、エトキシポリエチレンポリプロピレングリコール等の片末端アルキル封鎖ポリアルキレングリコールと(メタ)アクリル酸、マレイン酸との(ハーフ)エステル化物や、(メタ)アリルアルコールとのエーテル化物、及び(メタ)アクリル酸、マレイン酸、(メタ)アリルアルコールへのエチレンオキシド、プロピレンオキシド付加物が好ましく用いられ、 $R_1$ は水素原子が好ましく、 $p$ は1が、 $m$ は0が好ましい。より好ましくはアルコキシ、特にメトキシポリエチレングリコールと(メタ)アクリル酸とのエステル化物である。ポリアルキレングリコールの平均付加モル数は2~300モルの範囲が流動性及び流動保持性に優れるため好ましく、2~150モル、更には5~130モルの範囲がより好ましい。

【0014】単量体(A)としては、より高い分散性と流れ性が得られる点から、下記一般式(a-1)で表される単量体(A-1)及び下記一般式(a-2)で表される単量体(A-2)とを併用することが好ましい。

【0015】

〔化9〕



【0016】(式中、

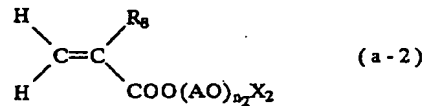
$R_7$ : 水素原子又はメチル基

AO: 炭素数2~4のオキシアルキレン基又はオキシスチレン基、好ましくは炭素数2~3のオキシアルキレン基  
 $n_1$ : 12~300の数

$X_1$ : 水素原子又は炭素数1~18のアルキル基、好ましくは水素原子又は炭素数1~3のアルキル基を表す。)

【0017】

〔化10〕



【0018】(式中、

$R_8$ : 水素原子又はメチル基

AO: 炭素数2~4のオキシアルキレン基又はオキシスチレン基、好ましくは炭素数2~3のオキシアルキレン基  
 $n_2$ : 2~290の数(ただし、一般式(a-1)中の $n_1$ との関係は、 $n_1 > n_2$ 且つ $(n_1 - n_2) \geq 10$ 、好ましくは $\geq 30$ 、更に好ましくは $\geq 50$ である。)

$X_2$ : 水素原子又は炭素数1~18のアルキル基、好ましくは水素原子又は炭素数1~3のアルキル基を表す。)

【0019】〔単量体(B)〕一般式(b)で表される単量体(B)としては、(メタ)アクリル酸、クロトン酸等のモノカルボン酸系単量体、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸等のジカルボン酸系単量体、又はこれらの無水物もしくは塩、例えばアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、水酸基が置換されていてもよいモノ、ジ、トリアルキル(炭素数2~8)アンモニウム塩が好ましく、より好ましくは(メタ)アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、更に好ましくは(メタ)アクリル酸又はこれらのアルカリ金属塩である。

【0020】〔コンクリート混和剤(I)〕本発明のコンクリート混和剤(I)は、上記単量体(A)、(B)とを、好ましくは $(A)/(B)=0.02\sim 4$ の範囲のモル比で反応させて得られた共重合体混合物を含有するが、このモル比 $(A)/(B)$ は反応途中において少なくとも1回変化されている。該モル比の変化は、増加、減少、それらの組み合わせの何れでもよい。該モル比を段階的ないし断続的に変化させる場合は、変化の回数は1~10回、特に1~5回が好ましい。また、該モル比を連続的に変化させる場合は直線的な変化、指数関数的な変化、その他の変化の何れでもよいが、変化の度合いは1分あたり0.0001から0.2、更に0.0005から0.1、特に0.001から0.05が好ましい。また、該モル比は、変化前後のモル比 $(A)/(B)$ の少なくとも何れかが0.02~4の範囲にあることが好ましく、特に変化前後のモル比 $(A)/(B)$ が共に0.02~4の範囲にあることが好ましい。また、前記したようにモル比の変化は種々の態様があるが、何れの場合も、全共重合反応における該モル比 $(A)/(B)$ の最大値と最小値の差が、少なくとも0.05、特に0.05~2.5の範囲にあることが好ましい。

【0021】かかる共重合体混合物は、 $(A)/(B)$ モル比を少なくとも1回変化させて重合する工程を有する製造方法により得られるが、具体的には、単量体(A)の水溶液の滴下開始と同時に、単量体(B)の滴下を開始し、それぞれのモル比が、所定範囲となるように滴下流量(重量部/分)を変化させて所定時間滴下する方法が挙げら

れる。この方法では、単量体(A)/(B)モル比の変化量(最大値と最小値の差)は、0.05~2.5が好ましく、より好ましくは0.1~2である。この方法のように反応途中で一回でもモル比を変化させることで得られた共重合体混合物は、一定の(A)/(B)モル比で反応させて得られる共重合体より(A)/(B)モル比の分布が広い多数の共重合体の混合物であると推測される。

【0022】また、単量体(A)として、前記単量体(A-1)及び単量体(A-2)を用いる場合、両者の平均重量比は(A-1)/(A-2)=0.1~8が好ましく、より好ましくは0.2~2.5、特に好ましくは0.4~2の範囲である。この平均重量比は、反応に用いる全単量体の重量比の平均値である。また単量体(A-1)及び単量体(A-2)と単量体(B)の反応モル比[(A-1)+(A-2)]/(B)は、変化前後の該モル比の少なくとも何れかが0.02~4、更に0.05~2.5、特に0.1~2の範囲にあることが好ましく、特に変化前後の該モル比が共にこれらの範囲にあることが好ましい。

【0023】なお、単量体の総重量の30%以上、特に50~100%を上記のように滴下流量を変化させて製造することが好ましい。

【0024】上記方法において、モル比や重量比の変化は、添加する単量体全ての添加速度を変えたり、添加単量体の一部のみの添加速度を変えることによって調整してもよい。また、滴下速度の変化は連続的に行ってもよいし、段階的に行ってもよく、これらを組み合わせてもよい。更に変化量は、増加あるいは減少の一元的変化のみでなく、増加、減少を交互に行ってもよい。添加する単量体は、それぞれ個別に添加してもよく、また予め単量体組成比の異なる単量体混合溶液を2種以上調製した後に順次添加してもよい。個別に滴下する場合は、添加する重量の最も多い単量体の滴下流量を一定とし、他の単量体を所定の単量体組成となるように滴下流量を変化させるのが好ましい。更に単量体滴下槽に添加する単量体の一部を仕込み、残りの単量体を連続的にあるいは段階的に変化させ単量体滴下槽に添加しながら該単量体混合溶液を滴下槽より反応槽に滴下させてもよい。あるいは、添加する単量体の一部を反応器に仕込み、残りの単量体を連続的にあるいは段階的に流量を変化させて反応器に滴下し重合させてもよい。

【0025】上記方法において、モル比や重量比の変化の度合いは、供給する単量体の流量を流量計や液面計等により測定し、調節する。その際、具体的な変化の度合いを決める基準は単量体の種類や仕込量(速度)による。一般に、単量体(A)の含量が増すと流れ性が良好になり、単量体(B)の含量が増すと分散性が良好になり、また単量体(A)の一般式(a)中のnが小さいと硬化速度が遅く分散保持性が低くなり、nが大きいと硬化速度が速く分散保持性が高くなる傾向を示すので、目的とする性能に合わせて重合時のモル比や重量比を決めればよい。

【0026】重合反応は溶媒の存在下で行ってもよい。

溶媒としては、水、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール等の低級アルコール；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；シクロヘキサン等の脂環式炭化水素；n-ヘキサン等の脂肪族炭化水素；酢酸エチル等のエステル類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類等を挙げることができる。これらの中でも、取り扱いが容易で、単量体、重合体の溶解性の点から、水、低級アルコールが好ましい。

【0027】共重合反応においては、重合開始剤を添加することができる。重合開始剤としては、有機過酸化物、無機過酸化物、ニトリル系化合物、アゾ系化合物、ジアゾ系化合物、スルフィン酸系化合物等を挙げることができる。重合開始剤の添加量は、一般式(I)、一般式(II)及び他の単量体の合計に対して0.05~50モル%が好ましい。重合開始剤の滴下は単量体と同時に開始することが好ましい。滴下流量は変化させても一定でもよく、所望の分子量及び反応速度が得られるように設定すればよい。

【0028】共重合反応においては、連鎖移動剤を添加することができる。連鎖移動剤としては、低級アルキルメルカプタン、低級メルカプト脂肪酸、チオグリセリン、チオリンゴ酸、2-メルカプトエタノール等を挙げることができる。特に水を溶媒として用いる場合には、これらの連鎖移動剤を添加することで、分子量調整をより安定に行うことができる。連鎖移動剤は単量体に混合あるいは個別に単量体と同時に滴下することができる。滴下流量は変化させても一定でもよく、所望の分子量が得られるように調整すればよい。共重合反応の反応温度は、0~120℃が好ましい。

【0029】得られたポリカルボン酸系重合体は、必要に応じて、脱臭処理をすることができる。特に連鎖移動剤としてメルカプトエタノール等のチオールを用いた場合には、不快臭が重合体中に残存しやすいため、脱臭処理をすることが望ましい。

【0030】上記の製造方法により得られるポリカルボン酸系重合体は、酸型のままでもセメント用分散剤として適用することができるが、酸性によるエステルの加水分解を抑制する観点から、アルカリによる中和によって塩の形にすることが好ましい。このアルカリとしては、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物、アンモニア、モノ、ジ、トリアルキル(炭素数2~8)アミン、モノ、ジ、トリアルカノール(炭素数2~8)アミン等を挙げることができる。(メタ)アクリル酸系重合体をセメント用分散剤として使用する場合は、一部又は完全中和することが好ましい。

【0031】なお、上記の製造方法により得られるポリカルボン酸系重合体の重量平均分子量(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法、ポリエチレングリコール換算、カラム: G4000PWXL + G2500PWXL(東ソー(株)製)、溶離液: 0.2Mリン酸緩衝液/アセトニトリル=7

／3（体積比）は、セメント用分散剤として十分な分散性を得るため、10,000～200,000が好ましく、20,000～100,000が特に好ましい。

【0032】上記の方法で本発明のコンクリート混和剤（I）を得る場合、使用された全単量体中の単量体（A）と単量体（B）の平均重量比が（A）／（B）＝30／70～99／1、更には60／40～98／2、特に80／20～97／3であるのが好ましい。また、単量体（A）として単量体（A-1）及び（A-2）を用いる場合、使用された全単量体中の単量体（A-1）と（A-2）の平均重量比が（A-1）／（A-2）＝10／90～90／10、更に20／80～80／20が好ましい。

【0033】なお、更に、アクリロニトリル、（メタ）アクリルアミド、スチレン、（メタ）アクリル酸アルキル（水酸基を有していてもよい炭素数1～12のもの）エステル、スチレンスルホン酸等の共重合可能な単量体を併用してもよい。これらは全単量体中50重量％以下、更に30重量％以下の比率で使用できるが、0重量％が好ましい。

【0034】このように、上記の一般式（a）で表される単量体の少なくとも1種（A）と下記一般式（b）で表される単量体の少なくとも1種（B）とを共重合させてコンクリート混和剤を製造する方法であって、前記単量体（A）と（B）のモル比（A）／（B）が反応途中において少なくとも1回変化されているコンクリート混和剤の製造方法により本発明のコンクリート混和剤（I）が得られる。

【0035】〔コンクリート混和剤（II）〕本発明のコンクリート混和剤（II）は、上記一般式（a）で表される単量体の1種以上（A）と上記一般式（b）で表される単量体の1種以上（B）とを、（A）／（B）＝0.02～4の範囲内で互いにモル比を異ならせて得られた共重合体3種以上、好ましくは3～10種、更に好ましくは4～8種の共重合体混合物を含有する。該共重合体混合物は、それぞれ別々に共重合体させた3種以上の共重合体を混合して得られる。前記モル比の相違は、少なくとも0.05、更に少なくとも0.1、特に少なくとも0.2であることが好ましい。各共重合体を得る方法は前記したコンクリート混合物（I）の反応方法に準ずるが、反応の途中で（A）／（B）モル比は変化させない。

## ②コンクリート組成物

### （材料）

セメント（C）：太平洋セメント製普通ポルトランドセメント（比重3.16）

細骨材（S）：千葉県君津産山砂（比重2.61）

粗骨材（G）：高知県島形山石灰砕石（比重2.72）

（W）：水道水

配合比率は、W／C＝40％、s／a〔砂／（砂＋砂利）：容積率〕＝45.8％、C＝425kg／m<sup>3</sup>、W＝170kg／m<sup>3</sup>、S＝778kg／m<sup>3</sup>、G＝960kg／m<sup>3</sup>である。

（調製法）上記の材料と混和剤を強制2軸ミキサーで90秒混練した。混和剤の添加量は、上記スランブ値が18～20cmになるように調節。

### ③流動距離（流れ性測定）

図1（a）に示すように、長さ100cm、高さ20cm、幅20cmの塩化ビニル製の箱1に、高さ20cmの位置で下端を板で閉じたステンレス製の漏斗2にコンクリート組成物3を500mL入れ、10秒間隔に500mLずつ落とし、箱1の上部までコンクリート組成物3が盛り上がった時に、長手方向に流れた距離を測定し〔図1（b）〕、これを流動距離とする。なお、漏斗2の形状は、図1（c）のように、上部開口が直径14cm、下部開口が直径7cmの逆円錐形で、上部開口から下部開口までの距離は20cmである。該漏斗2は、平面から見たとき、箱1の短辺の中央の位置（10cmの位置）で、上部開口の縁が該短辺から3cm離れたところに設置する。また、漏斗2の下部開口の位置は箱の高さと一致する高さに設置する。測定は、スランブ18～19cmと19～20cmの条件下で2回行い、スランブ19cmの時の流れた距離を算出する。

### 【0039】

#### 【実施例】実施例1～7及び比較例1～3

本例は、単量体（A）、（B）をそれぞれ個別に且つ一方の添加流量のみを段階的に変化させて添加した例である。

### 【0040】〔i〕単量体

表1に示す単量体（A）、（B）、（C）を、表2のように用い

て、以下の方法でコンクリート混和剤を製造した。

【0041】(ii) コンクリート混和剤の製造  
ガラス製反応容器に水321重量部を仕込み、窒素雰囲気下で78℃まで昇温した。次に、単量体(A-IV)の60%水溶液581重量部と75%リン酸水溶液2.5重量部の混合溶液を一定流量で90分かけて滴下し、該混合溶液の滴下開始と同時に、単量体(B-I)14重量部、15%過硫酸アンモニウム水溶液20重量部及び2-メルカプトエタノール2.4重量部の滴下を開始し、表2のように滴下時間ごとの(A)/(B)モル比を変化させて90分間滴下した。

【0042】更に同温度で60分間熟成し、15%過硫酸アンモニウム水溶液7重量部を5分で滴下120分間熟成し、48%水酸化ナトリウム水溶液8重量部を加えてコンクリート混和剤(実施例1)を得た。同様にして、表2の実施例2～7及び比較例1～3のコンクリート混和剤を製造した(但し仕込み成分の水溶液濃度は必要に応じて変更した。)。なお、実施例6における単量体C-1の割合は、1.30重量部/分の一定で90分間添加した。

【0043】実施例8

本例は、単量体(A)、(B)の混合物を二種調製し、順次添加した例である。

\*

単量体 (A)	A-I	メノールEO付加物マクリレート(EOp9)
	A-II	メノールEO付加物マクリレート(EOp23)
	A-III	メノールEO/PO付加物マクリレート(EOp75、POp10ランダム)
	A-IV	メノールEO付加物マクリレート(EOp115)
	A-V	メノールEO付加物マクリレート(EOp153)
	A-VI	メノールEO付加物マクリレート(EOp390)
単量体 (B)	B-I	マクリル酸
	B-II	アクリル酸
その他	C-I	2-ヒドロキシエチルアクリレート

EOpはエチレンオキシド平均付加モル数、  
POpはプロピレンオキシド平均付加モル数である。

【0046】

【表2】

\*【0044】ガラス製反応容器に水412重量部を仕込み、窒素雰囲気下で78℃まで昇温した。次に、表1に示す単量体(A-IV)の60%水溶液178重量部、表1に示す単量体(A-I)の84%水溶液89重量部、表1に示す単量体(B-I)12.9重量部、75%リン酸水溶液0.6重量部、2-メルカプトエタノール0.8重量部の混合溶液と15%過硫酸アンモニウム水溶液5重量部とを45分で滴下し、次いで表1に示す単量体(A-IV)の60%水溶液178重量部、表1に示す単量体(A-I)の84%水溶液83重量部、表1に示す単量体(B-I)18.1重量部、75%リン酸水溶液0.6重量部、2-メルカプトエタノール0.9重量部の混合溶液と15%過硫酸アンモニウム水溶液6重量部とを45分で滴下した。滴下時間ごとの(A)/(B)モル比と(A-1)/(A-2)重量比の変化を表2に示す。滴下終了後、60分間78℃で熟成させた後、15%過硫酸アンモニウム水溶液5重量部を5分で滴下した。更に120分間79℃で熟成し、48%水酸化ナトリウム水溶液13重量部を加えてコンクリート混和剤を得た。

【0045】

【表1】



		単 量 体				滴下時間 (分)	(A)/(B) モル比	(A-1)/(A-2) 重量比	(A)/(B) 重量比
		(A)		(B)	その他				
		(A-1)	(A-2)						
実 施 例	1	A-IV	—	B-I	—	0~10	0.33	—	98.2/3.8
						10~70	0.43	—	
						70~90	0.54	—	
	2	A-I	—	B-I	—	0~30	0.54	—	81.2/18.8
						30~75	0.89	—	
						75~90	1.08	—	
	3	A-II	—	B-II	—	0~45	1.00	—	90.3/9.7
						45~90	0.43	—	
	4	A-V	A-II	B-I	—	0~35	0.98	0.38	98.2/3.8
						35~70	0.80	0.37	
						70~90	0.71	0.37	
	5	A-III	—	B-II	—	0~45	1.00	—	98.5/3.5
45~90						0.33	—		
6	A-IV	—	B-I	C-I	0~45	0.54	—	94.1/5.9	
					45~90	0.18	—		
7	A-IV	A-I	B-I	—	0~55	0.36	1.91	88.1/13.9	
					55~75	0.80	1.83		
					75~90	0.83	1.51		
8	A-IV	A-I	B-I	—	0~45	1.14	1.43	92.0/8.0	
					45~90	0.77	1.54		
比 較 例	1	A-IV	A-I	B-I	—	0~90	0.45 (一定)	1.77	86.1/13.9
	2	A-VI	—	B-I	—	0~30	0.33	—	98.9/1.1
						30~80	0.43	—	
						80~90	0.67	—	
	3	A-IV	—	B-I	—	0~90	2.33 (一定)	—	99.3/0.7

【0047】\* (A)/(B)重量比は最終的に反応させる全単量体の平均重量比である（以下同様）。

【0048】実施例9~10

本例は、単量体(A-1)の滴下速度を一定とし、他の単量体の滴下速度を連続的に変化させた例である。

【0049】〔i〕単量体

表3に示す単量体を表3のように用いて、以下の方法でコンクリート混和剤を製造した。

【0050】〔ii〕コンクリート混和剤の製造

ガラス製反応容器に水329重量部を仕込み、窒素雰囲気下で78℃まで昇温した。次に、単量体(A-I)の60%水溶液601重量部と75%リン酸水溶液2.6重量部の混合溶液を一定流量で90分かけて滴下し、該混合溶液の滴下開始と同時に、単量体(B-I)7.6重量部、15%過硫酸アンモニウ

ム水溶液14重量部及び2-メルカプトエタノール2重量部の滴下を開始した。このとき、単量体(A-I)の水溶液の滴下速度は3.8重量部/分で一定とし、単量体(B-I)の滴下速度を0.39重量部/分から1.13重量部/分まで、0.0082重量部/分の割合で変化させて90分間滴下した。

30 【0051】更に同温度で60分間熟成し、15%過硫酸アンモニウム水溶液7重量部を5分で滴下120分間熟成し、48%水酸化ナトリウム水溶液6重量部を加えて実施例9のコンクリート混和剤を得た。同様にして、表3の実施例10のコンクリート混和剤を製造した（但し仕込み成分の水溶液濃度は必要に応じて変更した。）。

【0052】

〔表3〕

		単量体(A)						単量体(B)			(A)/(B) モル比	(A)/(B) 重量比
		(A-1)		(A-2)		(A-1)/(A-2) 重量比	種類	滴下速度 (重量部/分)				
		種類	滴下速度 (重量部/分)	種類	滴下速度 (重量部/分)			変動範囲	割合			
実施例	9	A-I	3.8 (一定)	—	—	—	—	B-I	0.39~1.13	0.0082	1.44~ 0.565	82.1/17.9
	10	A-IV	3.7 (一定)	A-I	1.9~1.7	0.0022	1.43~1.54	B-I	0.25~0.40	0.0017	1.138~ 0.765	92.1/7.9

## 【0053】比較例4

特公平2-7901号公報の参考例5に準じ共重合体を合成した。ガラス製反応容器に水395.5重量部を仕込み、窒素雰囲気下で95℃まで昇温した。次に、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（EOの平均付加モル数50）140重量部、メタクリル酸ナトリウム60重量部及び水200重量部からなるモノマー水溶液と5%過硫酸アンモニウム水溶液3.0重量部のそれぞれを2時間で添加し、添加終了後さらに5%過硫酸アンモニウム水溶液1.5重量部を1時間で添加した。その後1時間引き続いて9

30,000の共重合体の水溶液を得た。得られた共重合体の25℃、濃度5%での粘度は110mPa・sであった。該水溶液をコンクリート混和剤として用いた。

## 【0054】比較例5

コンクリート混和剤として、ポリカルボン酸系共重合体（FC 600 S、（株）日本触媒製）を用いた。

【0055】＜性能評価＞実施例1～10及び比較例1～5で得られたコンクリート混和剤について、前記の方法により流動距離を測定した。結果を表4に示す。

## 【0056】

【表4】

		添加量 (重量%)	流動距離 (cm)
実 施 例	1	0.22	78
	2	0.20	80
	3	0.22	70
	4	0.32	100超
	5	0.26	65
	6	0.20	67
	7	0.18	88
	8	0.28	100超
	9	0.26	85
	10	0.24	95
比 較 例	1	0.20	36
	2	0.70	35
	3	0.80	43
	4	0.26	40
	5	0.20	41

\* 添加量は、セメント混和剤中の共重合体の  
対セメント固形分比である(以下同様)。

#### 【0057】実施例11

実施例1と同様にして表1に示す単量体を表5のように用いてコンクリート混和剤を製造し、前記の方法により流動距離を測定した。結果を表5に示す。表5中、コンクリート混和剤No.11-1～11-5は(A)/(B)モル比を一定にして重合した通常のコンクリート混和剤であり、コンクリート混和剤No.11-6は、No.11-1～11-5の等量混合物である。また、No.11-7は、No.11-6と単量体の平均重量比を合わせたものであり、No.11-8はNo.11-7と単量体

の平均重量比は同一であるが、滴下時間によって重量比を変化させながら重合する工程により製造したものである。この結果より単一の(A)/(B)モル比の共重合体より、該モル比が互いに異なる共重合体の3種以上の混合物が、更に該モル比を反応途中で少なくとも1回変化させて反応させた共重合体混合物が優れた性能を有することがわかる。

#### 【0058】

【表5】

		単 量 体			滴下時間 (分)	(A)/(B) モル比	(A-1)/(A-2) 重量比	(A)/(B) 重量比	添加量 (重量%)	流動距離 (cm)
		(A)		(B)						
		(A-1)	(A-2)							
コン ク リ ー ト 混 和 剤 No.	11-1	A-Ⅳ	A-Ⅰ	B-Ⅰ	0～90	0.39	1.86	84.6／15.4	0.14	30
	11-2	A-Ⅳ	A-Ⅰ	B-Ⅰ	0～90	0.62	1.82	89.0／11.0	0.22	40
	11-3	A-Ⅳ	A-Ⅰ	B-Ⅰ	0～90	0.77	1.54	90.7／9.3	0.26	47
	11-4	A-Ⅳ	A-Ⅰ	B-Ⅰ	0～90	0.94	1.48	92.1／7.9	0.38	60
	11-5	A-Ⅳ	A-Ⅰ	B-Ⅰ	0～90	1.14	1.43	93.4／6.6	0.52	75
	11-6	コンクリート混和剤No.11-1～11-5の等量混合物							0.24	95
		A-Ⅳ	A-Ⅰ	B-Ⅰ	—	0.70 (平均値)	1.59 (平均値)	90.0／10.0 (平均値)		
	11-7	A-Ⅳ	A-Ⅰ	B-Ⅰ	0～90	0.70	1.59	90.0／10.0	0.28	43
	11-8	A-Ⅳ	A-Ⅰ	B-Ⅰ	0～20	0.39	1.86	90.0／10.0	0.22	100超
20～65					0.77	1.54				
65～90					1.14	1.43				

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例における流動距離の測定方法を示す概略

図

【符号の説明】

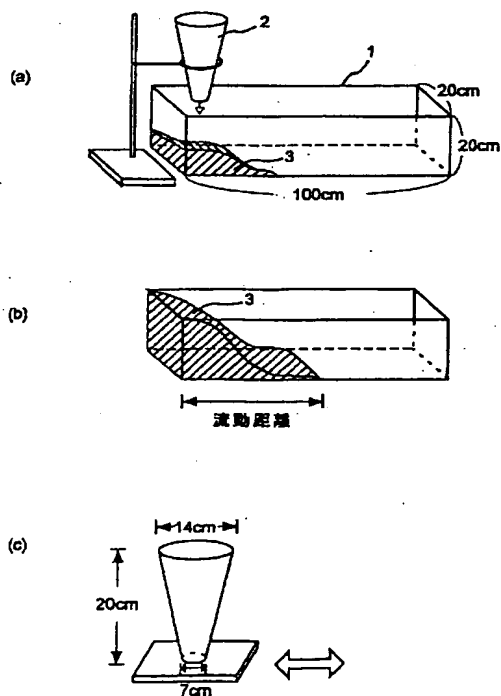
\* 1…箱

2…漏斗

3…コンクリート組成物

\*

【図1】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	キーワード (参考)
// C 0 8 F	216/12	C 0 8 F	216/12
	220/04		220/04
	220/28		220/28
	222/02		222/02
	222/04		222/04
	222/20		222/20
	290/06		290/06
C 0 4 B	103:32	C 0 4 B	103:32
(72)発明者	美納 晴也	F ターム (参考)	4G012 PA04 PB16 PB31 PB32 PB36
	和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研		PC02
	究所内		4J027 AC01 AC02 AC03 AC04 AC06
(72)発明者	下川 慶史		AC07 AJ08 BA02 BA04 BA06
	和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研		BA07 CB01 CB09 CC02 CD00
	究所内		4J100 AE01P AJ00R AJ01R AJ02R
(72)発明者	小柳 幸司		AJ08R AJ09R AK00R AK01R
	和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研		AK18R AK31R AL01P AL08P
	究所内		AL08Q BA02P BA02Q BA03P
(72)発明者	浮穴 俊直		BA03Q BA04P BA04Q BA05P
	和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研		BA05Q BA07P BA07Q BA08P
	究所内		BA08Q BA09P BA09Q BC43P
(72)発明者	柴田 賢吾		BC43Q CA04 CA05 FA00
	和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研		JA67
	究所内		